

524, 417

Rec'd PCT/PTO 14 FEB 2005

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

10/524417

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年3月4日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/019084 A1

(51) 国際特許分類: G02B 5/22, B32B 7/02, C09D 11/00

市 中国分 3-1 8-5 住友金属株式会社、中央研究所内 Chiba (JP). 矢吹 佳世 (YABUKI, Kayo) [JP/JP]; 〒272-8588 千葉県 市川市 中国分 3-1 8-5 住友金属株式会社、中央研究所内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2002/008423

(22) 国際出願日: 2002年8月21日 (21.08.2002)

(74) 代理人: 上田 章三 (UEDA, Shozo); 〒170-0013 東京都 豊島区 東池袋 1-4 8-10、25 山京ビル 901号 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8716 東京都 港区 新橋 5-1 1-3 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, GB).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 武田 広充 (TAKEDA, Hiromitsu) [JP/JP]; 〒272-8588 千葉県 市川

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: VISIBLE LIGHT ABSORBING FILM, STRUCTURAL BODY HAVING THE VISIBLE LIGHT ABSORBING FILM, AND VISIBLE LIGHT ABSORBING INK FOR FORMING VISIBLE LIGHT ABSORBING FILM

(54) 発明の名称: 可視光吸収膜とこの可視光吸収膜を有する構造体および可視光吸収膜を形成する可視光吸収インク

(57) Abstract: A visible light absorbing film formed of visible light absorbing ink coated on one side or both sides of a solar-reflective base material having the visible light reflectance of at least 10%. Reduction of the visible light reflectance defined by the formula: Reduction of visible light reflectance = [visible light reflectance (%) after applying visible light absorbing ink] / [visible light reflectance (%) before applying the ink] is 0.9 or under, and reduction of the solar reflectance defined by the formula: Reduction of solar reflectance = [solar reflectance (%) after applying the ink] / [solar reflectance (%) before applying the ink] is 0.25 or over.

(57) 要約:

本発明に係る可視光吸収膜は、日射反射性を有しかつその可視光反射率が10%以上である基材の片面若しくは両面にコーティングされた可視光吸収インクにて形成され、可視光反射率低減度 = [可視光吸収インク塗布後の可視光反射率 (%)] / [上記インク塗布前の可視光反射率 (%)] で定義される可視光反射率低減度が0.9以下であり、日射反射率低減度 = [上記インク塗布後の日射反射率 (%)] / [上記インク塗布前の日射反射率 (%)] で定義される日射反射率低減度が0.25以上であることを特徴とする。

WO 2004/019084 A1

明 細 書

可視光吸収膜とこの可視光吸収膜を有する構造体および可視光吸収膜を形成する可視光吸収インク

5 技術分野

本発明は、可視光吸収膜とこの可視光吸収膜を有する構造体および可視光吸収膜を形成する可視光吸収インクに係り、例えば、表面に金属薄膜が成膜された金属光沢を有する透明フィルム、ガラス等の半透明基材に形成されることにより、可視光領域のぎらつきを抑制しかつ上記基材の断熱特性をも維持させることを可能とする可視光吸収膜とこの可視光吸収膜を有する構造体および可視光吸収膜を形成する可視光吸収インクに関するものである。

背景技術

建物の窓材、自動車の窓材等から入射する太陽光線を遮蔽する目的で、従来よりコーティング、スパッタリング等の方法にて遮蔽膜を施したガラス、透明フィルム等が使用されている。

そして、これら遮蔽膜は、大別すると熱線反射タイプと熱線吸収タイプに分けられる。

すなわち、熱線反射タイプには、例えば、特開昭57-59749号公報、特開平3-187739号公報等に記載されているように、Al、金などの金属薄膜をスパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法等の方法によってガラス、透明フィルム等の透明基材上に形成したものが多く、上記金属薄膜が可視光領域から赤外領域までの光を反射するため、基材の温度上昇も少なく、断熱特性が非常に優れている。但し、可視光領域の光も反射するため、ぎらつきがあつて鏡のようになり、意匠性の面で好まれないという欠点があつた。

他方、熱線吸収タイプでは、特開2000-80319号公報等に記載されて

いるような有機系染料や有機系顔料をコーティング若しくは練り込み、基材等を着色することで上記熱線を遮蔽している。そして、特に染料が安価で取り扱いやすいため広く普及しているが、耐候性に乏しいことが欠点となっている。また、このタイプでは可視光領域の反射によるぎらつきが無く意匠性には優れているが、

- 5 基材等に吸収された熱エネルギーを室内に放射してしまうため、熱線反射タイプに比べて断熱効率が低い欠点があった。また、上記有機系染料、有機系顔料や金属の酸化物、硫化物や硫酸塩等の着色材を用いた遮光フィルムでは、高い断熱特性とぎらつきの抑制を両立させるような特性を有していなかった。更には、着色材を用いているために色調が鮮やか過ぎてしまう場合が多く、深みや落ち着きの
- 10 ない外観状態となってしまうなどの問題があった。

本発明はこのような問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、熱線反射タイプにおける可視光領域のぎらつきを抑制し、かつ、基材の断熱特性をも維持させることを可能とする可視光吸収膜とこの可視光吸収膜を有する構造体および可視光吸収膜を形成する可視光吸収インクを提供することにある。

- 15 そこで、本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討を行ったところ、可視光領域の光を選択的に吸収し、近赤外、赤外領域の光を透過するような微粒子が含まれる可視光吸収インクを用いて日射反射性を有する基材の少なくとも片面に可視光吸収膜を形成した場合、形成された可視光吸収膜の作用により上記基材の日射反射特性を保持させたままその可視光領域の光のみ選択的に吸収させられる
- 20 ことを見出すに至った。本発明はこのような技術的知見に基づき完成されている。

発明の開示

すなわち、本発明に係る可視光吸収膜は、日射反射性を有しかつその可視光反射率が10%以上である基材の片面若しくは両面にコーティングされた可視光吸収インクにて形成され、可視光反射率低減度＝[上記インク塗布後の可視光反射率(%)] / [上記インク塗布前の可視光反射率(%)] で定義される可視光反

射率低減度が0.9以下であり、日射反射率低減度＝〔上記インク塗布後の日射反射率（％）〕／〔上記インク塗布前の日射反射率（％）〕で定義される日射反射率低減度が0.25以上であることを特徴とするものである。

そして、上記基材の片面若しくは両面に形成された本発明に係る可視光吸収膜
5 によれば、その可視光反射率低減度が0.9以下であることから基材からの可視光反射が低減されて可視光領域のぎらつきを抑制することが可能となり、また、日射反射率低減度が0.25以上であることから基材からの日射反射が保持されて基材の断熱特性も維持させることが可能となる。

ここで、上記基材としては日射反射性を有しかつその可視光反射率が10%以上有するものなら任意の材料が利用でき、単体でこのような反射特性を有するフィルム、ガラス板、透明樹脂板等、若しくは、金属薄膜が成膜されたフィルム、
10 ガラス板、透明樹脂板等、または、上記金属薄膜が成膜されたフィルム、ガラス板、透明樹脂板等を別のフィルム、ガラス板、透明樹脂板等に積層させた複合体が例示される。

また、上記可視光吸収膜の形成後における基材のクリアな透光性が維持されるようにするため、可視光吸収膜を形成した上記基材のJIS K 7105に基づいて測定されるヘイズ値は可視光吸収膜形成前のヘイズ値より減少しているか、
15 あるいは、可視光吸収膜を形成した上記基材のヘイズ値が可視光吸収膜形成前のヘイズ値より増加しかつその増加分が+3%以下になっていることが好ましい。

更に、可視光吸収膜が形成された後の色調が鮮やか過ぎて深みや落ち着きのない状態とならないようにするため、上記可視光吸収膜の $L^*a^*b^*$ 表色系における彩度 $c^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ は40以下であることが望ましい。
20

次に、本発明に係る可視光吸収膜を有する構造体は、日射反射性を有しかつその可視光反射率が10%以上である基材の片面若しくは両面に、上記可視光吸収膜を設けた積層体が直接または介在物若しくは空間を介して組込まれていることを特徴とし、
25

本発明に係る可視光吸収インクは、Cu-Fe-Mn、Cu-Cr、Cu-Cr-Mn、Cu-Cr-Mn-Ni、Cu-Cr-FeおよびCo-Cr-Feより成る群から選ばれる複合酸化物、チタンブラック、窒化チタン、酸窒化チタン、暗色アゾ顔料、ペリレンブラック顔料、アニリンブラック顔料、カーボンブラックの1種類以上の微粒子を含有し、かつ、この微粒子がインク中において300nm以下の平均分散粒子径を有していることを特徴とするものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をより具体的にかつ詳細に説明する。

- 10 まず、本発明は、可視光領域に反射のある基材または可視光領域に金属光沢のある基材を用い、この基材の少なくとも片面に可視光吸収インクをコーティングして可視光吸収膜を形成し、もって上記基材の欠点である可視光領域のぎらつきを防止することを目的としている。更に、上記基材の断熱特性をできるだけ損なわせないため、人の目に感じる光、特に380nm～780nmの波長領域の可視光を選択的に吸収し、近赤外および赤外領域（780nm以上）の光を透過
- 15 するような材料を選択し、これをインク化し、熱線反射タイプの基材（すなわち、日射反射性を有しかつその可視光反射率が10%以上である基材）の片面若しくは両面にコーティングすることで可視光吸収膜を形成し、可視光領域のぎらつきが少なく、熱線吸収タイプに比べ断熱効率の高い構成を可能としている。
- 20 すなわち、本発明に係る熱線反射タイプの断熱材は、例えば、金属等を蒸着した上記反射特性を有する基材の片面または両面に可視光吸収インクをコーティングして得られるものである。金属等の蒸着面はそのプラズモンに起因した反射が生じる。よって、紫外線領域から可視、赤外領域にかけて広い範囲で反射特性を示す。この基材表面に上記可視光吸収インクをコーティングすると、金属等の蒸着面で反射される可視光領域の光成分のみが可視光吸収インクで形成された可視光吸収膜に吸収されるため、人の見た目には鏡のようなぎらつきが無くなる。一
- 25

方、近赤外および赤外領域の光は上記可視光吸収膜を透過し、金属等の蒸着膜面で十分反射されるため、結果として上記基材の高い断熱特性を維持させることが可能となる。

- 例えば、金属蒸着した半透明基材の片面に上記可視光吸収インクを塗布して可視光吸収膜を形成した場合、この可視光吸収膜を室外側に配して半透明基材を設置することで、上記可視光吸収膜が可視光を吸収するため室外側でのぎらつきによる不快感を無くし、また、室外からの赤外線は上記可視光吸収膜を透過して金属蒸着面で反射されるため断熱特性を高く保つことが可能となる。更に、室内側に可視光吸収膜を配置した場合、室内の映り込みが抑制され、室外側においては、金属蒸着面の反射により室外の熱エネルギーは反射されるため、金属蒸着した半透明基材の断熱特性を高く維持することが可能となる。また、金属蒸着した半透明基材の両面に可視光吸収膜を形成してもよい。

- また、可視光吸収膜が形成された後の色調が鮮やか過ぎてしまうと深みや落ち着きのない状態になってしまう場合があるため、 $L^*a^*b^*$ 表色系における彩度 $c^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ は低めに設定されることが望ましく、好ましくは40以下であるといふ。上記彩度 c^* が40を越えると、色相が鮮やかさを増し、落ち着きのない外観状態となる場合があるからである。すなわち、上記彩度 c^* が40以下であると色相も淡くくすんだ状態となり、深みのある落ち着いた外観が得られる。

- 次に、本発明に係る可視光吸収インクに適用され可視光領域を選択的に吸収する材料としては以下のような物質が挙げられる。

- 例えば、無機材料として、Cu-Fe-Mn系、Cu-Cr系、Cu-Cr-Mn系、Cu-Cr-Mn-Ni系、Cu-Cr-Fe系およびCo-Cr-Fe系より成る群から選ばれる複合酸化物、酸窒化チタン、窒化チタン、低次の酸化チタン（チタンブラック）、カーボンブラック等が挙げられる。これら材料は、以下の有機顔料に比べて耐候性に優れている。

また、有機顔料として、暗色アゾ系顔料、ペリレンブラック、アニリンブラック等が挙げられ、これらは有機染料と比較して耐候性が優れている。また、これ等材料は波長 780 nm 以上の光をほとんど吸収せずに透過するため、これ等材料が適用された可視光吸収膜は波長 780 nm 以上の光を透過して波長 780 nm 以上の光の金属反射を有効に利用することが可能となる。そして、上記無機材料を適用した場合よりも可視光吸収膜における波長 780 nm 以上の光の透過率がよいため、金属蒸着面に可視光吸収膜を形成したときの断熱特性が優れていることが確認されている。

また、これ等材料の微粒子を液体中に分散して可視光吸収インクとするときの微粒子の平均分散粒子径については 300 nm 以下がよく、より好ましくは 100 nm 以下がよい。300 nm を越える微粒子若しくは凝集した凝集粒子は、コーティング後における可視光吸収膜の可視光領域における光の散乱原因となり、可視光吸収膜のクリアな透光性が得られず曇って見え、JIS K 7105 に基づいて測定されるヘイズ値が、コーティング前の基材のヘイズ値に対し増加してその増加分が +3 % 以上 [例えば、コーティング前の基材のヘイズ値が a % である場合にコーティング後の基材のヘイズ値が a % + 3 % 以上] になってしまうからである。また、鮮明な発色が得られないなどの問題も発生し、更には平均分散粒子径が 300 nm を越えると分散液中の微粒子同士の凝集が強くなり微粒子の沈降原因になる等の問題点もでてくる。尚、上記微粒子の平均分散粒子径は、動的光散乱法の原理を利用した電気泳動光散乱光度計により求められた微粒子粒子径の平均値を示している。

次に、上記材料の分散方法は、微粒子が均一に溶液中に分散する方法であれば任意に選択でき、例としてはボールミル、サンドミル、超音波分散、媒体攪拌ミルなどの方法を挙げることができる。

また、上記材料の微粒子を液体中に安定に分散した状態を保持することは、バインダーと配合後、可視光吸収膜としたときの透明性を保持させるために重要で

ある。そして、分散液の評価方法としては、上記微粒子の重量に対しバインダー成分を10倍配合して調製した可視光吸収インクを、25 μ m厚さの透明PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム上に塗布して形成される可視光吸収膜の膜厚についてその可視光透過率が40～60%となるよう調整した上記可視光

5 吸収膜形成後における透明PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムのヘイズ値（JIS K 7105に基づいて測定）が3%以下となるような基準を例示できる。ヘイズ値が3%を越えると、微粒子の分散状態が悪く、微粒子同士の凝集が強くなって微粒子の沈降原因となり、更にはバインダーと混合した後に可視光吸収膜としたときの透明性が悪くなる場合がある。従って、上記可視光吸収

10 インクを25 μ m厚さの透明PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム上に塗布して形成される可視光吸収膜の膜厚についてその可視光透過率が40～60%となるよう調整した上記可視光吸収膜形成後における透明PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムのヘイズ値が3%以下であることが望ましい。

尚、可視光吸収膜における可視光透過率の上記数値（40～60%）は、分散

15 液の評価方法において採用される一例としての数値であり、本発明に係る可視光吸収膜の可視光透過率がこの数値範囲に限定されることを意味するものではない。

次に、本発明に係る可視光吸収膜において上記可視光反射率低減度＝〔可視光吸収インク塗布後の可視光反射率（%）〕／〔上記インク塗布前の可視光反射率（%）〕で定義される可視光反射率低減度を0.9以下、日射反射率低減度＝

20 〔上記インク塗布後の日射反射率（%）〕／〔上記インク塗布前の日射反射率（%）〕で定義される日射反射率低減度を0.25以上と設定している理由は、可視光反射率低減度が0.9を越えた場合、可視光領域のざらつき低減への可視光吸収膜の効果が不十分となり、また、日射反射率低減度が0.25未満である場合、日射熱の反射効率が少なくなつて断熱特性に劣るからである。

25 また、上記バインダーとしては、紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等が使用できる。これらバインダーの種類は特に限定される

ものではなく、また、可視光吸収インクと混合して適用したり、あるいは、上記微粒子を直接バインダーと混合して調製するなど、その用途目的によって使い分けることが可能である。また、フィルム等を接着する接着剤に混合して適用することも可能である。

- 5 次に、上記基材としては日射反射性を有しかつその可視光反射率が10%以上有するものなら任意の材料が利用でき、単体でこのような反射特性を有するフィルム、ガラス板、透明樹脂板等、若しくは、Al、Ag、Cu等の金属薄膜が成膜されたフィルム、ガラス板、透明樹脂板等、または、上記金属薄膜が成膜されたフィルム、ガラス板、透明樹脂板等を別のフィルム、ガラス板、透明樹脂板等に積層させた複合体が例示される。

- 10 上記金属薄膜が成膜されるフィルムでは、透明基材としてPETフィルムがその代表的なものとして挙げられるが、使用目的によりそれぞれ適した樹脂フィルムを選択することが可能である。一般的に透過性があり散乱の少ないクリアな樹脂を使用するのが適しており、大別して挙げると、ポリカーボネート系樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸エステル系樹脂、環状オレフィン系樹脂、飽和ポリエステル系樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル等を挙げることができる。また、これら透明樹脂フィルムの表面は、樹脂バインダーとの結着性向上を目的とした表面処理が施されていてもよく、その代表的な処理方法は、コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理、プライマー層コート処理等が良く知られている。
- 15 また、これら樹脂フィルムを意匠性を重視する用途に使用する場合には、予め型どりされた基材を使用することも可能である。また、これら樹脂フィルムを、ガラス等に貼り付けるため、予め一方の面に接着剤と離型フィルムを積層したものをを用いてもよい。また、この接着剤中に本発明に係る可視光吸収インクを混合してもよい。また、この接着剤中に紫外線遮蔽剤を添加することで、フィルムや、
- 20 塗膜の紫外線劣化を防止することも可能である。この紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤や、 CeO_2 、
- 25

TiO_2 、 ZnO 等が挙げられる。また、これらフィルムの最外層にハードコート層が施されていてもよく、また、自動車のバックウィンドウのように曲面に貼り付けるのに便利のように、ドライヤー等の加熱で比較的簡単に軟化するフィルムを基材として使用することも可能である。

- 5 また、上記樹脂フィルム上にハードコート層等の塗膜を形成するためのバインダーとしては、紫外線硬化樹脂が良く知られている。その代表的な組成は、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート等の光重合性オリゴマーと、単官能アクリレート、多官能アクリレート等の光重合性モノマーの混合物を主成分とし、これにベンゾイン系、
- 10 アセトフェノン系、チオキサノン系、パーオキシド系等の光開始剤や、アミン系、キノン系等の光開始助剤を添加したものを用いることができる。さらに、熱重合禁止剤や、接着付与剤、チクソ付与剤、可塑剤、非反応性ポリマーを添加しても良い。紫外線硬化樹脂に、上述した可視光吸収材料の微粒子を直接分散しても良く、また可視光吸収材料の分散液と混合してもよい。また、上述したように
- 15 接着剤中に本発明に係る可視光吸収インクを混合しても同様の効果が得られる。

- この紫外線硬化バインダーに SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 MgO の微粒子を添加することで更に膜強度を向上させることが可能であり、また、紫外線硬化樹脂の主成分に SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 等の無機物を化学的に結合させることでも同様の効果が得られる。耐摩耗性等の特性に
- 20 優れた紫外線硬化樹脂を本発明に係る可視光吸収インクのバインダー成分として使用することで、樹脂フィルムや樹脂基材に可視光領域の光を選択的に吸収する特性と耐摩耗性を同時に付与することが可能となる。

- 次に、可視光吸収材料の分散媒（すなわち、可視光吸収インクの溶媒）は特に限定されるものではなく、塗布条件や塗布環境、インク中の合成樹脂バインダー、
- 25 金属アルコキシドなどに合わせて選択可能であり、例えば、水や、アルコール、エーテル、エステル、ケトンなどの有機溶媒の各種が使用可能である。また、上

述したように上記バインダー成分に可視光吸収材料の微粒子を直接分散させても良く、例えば合成樹脂バインダーを使用した場合などは、樹脂中に上記微粒子を直接分散させ、環境にやさしい無溶剤のインク組成にする構成も可能である。また、必要に応じて酸やアルカリを添加してpHを調整しても良い。更に、インク

5 中の可視光吸収材料の分散安定性を向上させるために、各種の界面活性剤、カップリング剤などを添加することも可能である。

次に、可視光吸収インクのコーティング方法としては、特に限定されるものではなく、ディッピング法、フローコート法、スプレーコート法、バーコート法、スピncコート法、グラビヤコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、ブレードコート法など、平坦かつ薄く均一にコーティングできる方法であればいかな

10 る方法でも良い。

また、合成樹脂バインダーを使用した場合は、それぞれの硬化方法に従って硬化させれば良く、例えば紫外線硬化樹脂であればそれぞれの光開始剤の共鳴波長や、目的の硬化速度に合わせて紫外線ランプを選択すれば良く、代表的なランプ

15 としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、パルスキセノンランプ、無電極放電ランプ等が挙げられる。また、光開始剤を使用しない電子線硬化タイプの樹脂バインダーの場合は、走査型、エレクトロンカーテン型等の電子線照射装置を使用して硬化させれば良い。また、加熱硬化型の樹脂であれば、目的の温度で加熱すればよい。

また、本発明に係る可視光吸収インクを、紫外線硬化樹脂等のバインダーと混合しPETフィルム等の基材表面にコーティングする場合、その膜構成は目的や作製工程に応じて任意であり特に限定されるものではない。また、可視光吸収インクにて形成される可視光吸収膜の膜厚は基材やバインダー樹脂の特性にも影響

20 されるが、1 μ m以下の膜厚でも十分に効果が得られ、また、厚膜化は使用する樹脂と基材の特性が上限を決める規準となる。

以下、本発明の実施例について具体的に説明する。

尚、以下の各実施例および比較例の光学測定は、J I S S 3 1 0 7（光源：D 6 5）に基づき測定を行っている。また、基材にはA 1 蒸着半透明P E T フィルム（株式会社ミラリード製 E M I - 1 0、P E T フィルム厚さ2 5 μ m）を使用し、これの片面若しくは両面に可視光吸収インクを塗布し、かつ、3 mm厚の透明フロートガラスに貼付して光学測定を行なった。

第1表に示す反射測定は、貼付したフィルム面から光を入射して測定した場合と、ガラス側から光を入射して測定した場合とで測定を行なった。可視光および日射透過率はフィルム面から入射した各透過率を測定した。

また、第1表中の可視光反射率低減度は、可視光反射率低減度＝〔各実施例の可視光反射率（％）〕／〔比較例に係る可視光吸収インク塗布前の可視光反射率すなわち5 2．1または5 3．4（％）〕で定義される値であり、可視光反射率の低下の程度を示す指標で0．9以下を合格としている。

また、第1表中の日射反射率低減度は、日射反射率低減度＝〔各実施例の日射反射率（％）〕／〔比較例に係る可視光吸収インク塗布前の日射反射率すなわち5 5．3または5 1．9（％）〕で定義される値であり、日射反射率の低下の程度を示す指標で0．25以上を合格としている。すなわち、0．25未満の場合には日射反射率が低下し過ぎていることを示し、形成した可視光吸収膜における近赤外、赤外領域の光反射が少ないことを示している。

次に、ヘイズ値はJ I S K 7 1 0 5に基づき測定を行なった。第2表中のヘイズ値変化量は、可視光吸収インク塗布後のヘイズ値から塗布前のヘイズ値（比較例のヘイズ値3．1）を差し引いた値である。そして、マイナス値は、塗布後においてヘイズが向上したことを示している。

また、L* a* b*表色系における彩度 $c^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ は、J I S Z 8 7 2 9（光源：D 6 5）に基づき測定を行った。結果を第3表に示す。尚、彩度 c^* が4 0以下を合格としている。

〔実施例1〕

可視光吸収材料としてCu—Fe—Mn系複合酸化物〔大日精化株式会社製 商品名 TMB # 3 5 5 0〕10重量部、分散安定化のためにイオン性界面活性剤3重量部、溶剤としてトルエン80重量部を混合した。

5 この溶液について分散処理を行い、フィラーの平均分散粒子径が90nm以下となるようにした。

この分散液に、紫外線硬化樹脂〔旭電化株式会社製 商品名 アデカオプトマーKR-567〕100重量部と、塗布時のレベリング性を向上させるためにシリコン系界面活性剤0.5重量部を添加して攪拌し、塗布溶液（すなわち、可視光吸収インク）を調製した。

10 これをバーコーターを用いて目的の膜厚に塗布した。基材には、比較例に挙げた上述のA1蒸着半透明PETフィルムを用いた。塗布面とは反対側の面をガラスに貼付して、光学特性の測定を行なった。

光学特性を以下の第1表～第3表に示す。

〔実施例2〕

15 上記TMB # 3 5 5 0に代えて暗色アゾ顔料〔大日精化株式会社製 商品名 クロモファインブラックA-1103〕を使用した以外は、実施例1と同様の方法で試料を作製し、かつ、光学測定を行った。

光学特性を以下の第1表～第3表に示す。

〔実施例3〕

20 実施例1で調製した可視光吸収インク（TMB # 3 5 5 0）を基材である上記A1蒸着半透明PETフィルムに塗布し、この裏面に実施例2で調製した可視光吸収インク（クロモファインブラックA-1103）を塗布し、上記クロモファインブラックA-1103インク面をガラスに貼付して光学測定を行なった。

光学特性を以下の第1表～第3表に示す。

25 〔実施例4〕

上記TMB # 3 5 5 0に代えてペリレン系黒色顔料〔BASF社製 商品名

P a l i o g e n B l a c k L 0 0 8 6] を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で試料を作製し、かつ、光学測定を行った。

光学特性を以下の第 1 表～第 3 表に示す。

[実施例 5]

- 5 上記 TMB # 3 5 5 0 に代えてアニリン系黒色顔料 [B A S F 社製 商品名 P a l i o t o l B l a c k L 0 0 8 0] を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で試料を作製し、かつ、光学測定を行った。

光学特性を以下の第 1 表～第 3 表に示す。

[実施例 6]

- 10 上記 TMB # 3 5 5 0 に代えて Cu—Cr—Mn 系複合酸化物 [大日精化株式会社製 商品名 TMB # 3 5 1 0] を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で試料を作製し、かつ、光学測定を行った。

光学特性を以下の第 1 表～第 3 表に示す。

[実施例 7]

- 15 上記 TMB # 3 5 5 0 に代えてチタンブラック [赤穂化成株式会社製 商品名 T i l a c k—D] を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で試料を作製し、かつ、光学測定を行った。

光学特性を以下の第 1 表～第 3 表に示す。

[実施例 8]

- 20 上記 TMB # 3 5 5 0 に代えて窒化チタンを使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で試料を作製し、かつ、光学測定を行った。

光学特性を以下の第 1 表～第 3 表に示す。

[実施例 9]

- 25 上記 TMB # 3 5 5 0 に代えて酸窒化チタンを使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で試料を作製し、かつ、光学測定を行った。

光学特性を以下の第 1 表～第 3 表に示す。

[実施例 10]

上記 TMB # 3 5 5 0 に代えてカーボンブラック [東海カーボン株式会社製
商品名 カーボンブラック # 2 6 5 0] を使用した以外は、実施例 1 と同様の方
法で試料を作製し、かつ、光学測定を行った。

- 5 光学特性を以下の第 1 表～第 3 表に示す。

[実施例 11]

上記 TMB # 3 5 5 0 に代えて有色顔料 [BASF 社製 商品名 S O O 8
4] を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で試料を作製し、かつ、光学測定
を行った。

- 10 光学特性を以下の第 1 表～第 3 表に示す。

[比較例]

25 μ m 厚の透明 PET フィルム上に、Al 蒸着して金属光沢のある透明フィ
ルム (すなわち、上記 Al 蒸着半透明 PET フィルム) とした。光学特性を第 1
表～第 3 表に示す。

第 1 表

		可視光 透過率 (%)	日射透 過率 (%)	可視光 反射率 (%)	日射反 射率 (%)	可視光反 射率低減 度	日射反 射率低減度
5	比較例	フィルム面入射	19.2	15.5	52.1	55.3	
		ガラス面入射			53.4	51.9	
	実施例 1	フィルム面入射	10.7	9.9	18.9	28.7	0.36
		ガラス面入射			52.6	51.1	
	実施例 2	フィルム面入射	10.6	11.7	17.4	39.1	0.33
		ガラス面入射			53.5	52.0	
10	実施例 3	フィルム面入射	2.1	4.1	7.1	15.2	0.14
		ガラス面入射			16.8	34.9	0.31
	実施例 4	フィルム面入射	8.7	9.6	13.8	32.2	0.26
		ガラス面入射			53.4	52.1	
	実施例 5	フィルム面入射	11.0	11.0	18.2	32.9	0.35
		ガラス面入射			53.3	51.8	
15	実施例 6	フィルム面入射	11.2	9.8	20.4	27.8	0.39
		ガラス面入射			53.1	51.8	
	実施例 7	フィルム面入射	12.2	8.9	23.0	20.1	0.44
		ガラス面入射			53.2	51.8	
	実施例 8	フィルム面入射	12.4	10.5	24.6	29.7	0.47
		ガラス面入射			53.2	51.9	
20	実施例 9	フィルム面入射	11.7	9.2	20.1	21.4	0.39
		ガラス面入射			53.3	51.8	
	実施例 10	フィルム面入射	11.8	10.3	23.4	30.9	0.45
		ガラス面入射			53.0	51.7	
	実施例 11	フィルム面入射	8.2	12.4	12.5	36.4	0.24
		ガラス面入射			53.3	52.1	

第2表

		ヘイズ値 (%)	ヘイズ値変 化量 (%)
	比較例	3.1	
5	実施例 1	2.5	-0.6
	実施例 2	2.9	-0.2
	実施例 3	2.8	-0.3
	実施例 4	3.0	-0.1
	実施例 5	2.6	-0.5
	実施例 6	2.2	-0.9
10	実施例 7	2.4	-0.7
	実施例 8	2.6	-0.5
	実施例 9	2.3	-0.8
	実施例 10	2.3	-0.8
	実施例 11	3.0	-0.1

第3表

表色系 (D65 光源 10° 視野)

	測 定 条 件	C*
実施例 1	フィルム面入射透過光	9.0
	フィルム面入射反射光	4.5
実施例 2	フィルム面入射透過光	16.5
	フィルム面入射反射光	9.4
実施例 3	フィルム面入射透過光	9.2
	フィルム面入射反射光	0.3
	ガラス面入射反射光	9.7
実施例 4	フィルム面入射透過光	10.6
	フィルム面入射反射光	14.5
実施例 5	フィルム面入射透過光	11.5
	フィルム面入射反射光	0.8
実施例 6	フィルム面入射透過光	8.9
	フィルム面入射反射光	5.1
実施例 7	フィルム面入射透過光	13.0
	フィルム面入射反射光	3.5
実施例 8	フィルム面入射透過光	16.7
	フィルム面入射反射光	7.9
実施例 9	フィルム面入射透過光	14.8
	フィルム面入射反射光	5.8
実施例 10	フィルム面入射透過光	6.1
	フィルム面入射反射光	11.0
実施例 11	フィルム面入射透過光	5.4
	フィルム面入射反射光	11.3
比較例	フィルム面入射透過光	13.0
	フィルム面入射反射光	3.7
	ガラス面入射反射光	3.3

[確 認]

(1) 第1表の「可視光反射率低減度」欄に示された各実施例の数値(0.14~0.47)から確認されるように、可視光吸収膜が形成されていない比較例に係るA1蒸着半透明PETフィルムと比べて可視光反射率が大きく低減しており、可視光吸収膜が形成された各実施例に係るA1蒸着半透明PETフィルムからの可視光反射に起因したぎらつきが抑制されることが確認される。

また、第1表の「日射反射率低減度」欄に示された各実施例の数値(0.27~0.71)から確認されるようにその低減度は0.25以上であり、可視光吸収膜が形成された各実施例に係るA1蒸着半透明PETフィルムの断熱特性は十分に機能することも確認される。

(2) 次に、第2表の「ヘイズ値変化量(%)」欄に示された各実施例の数値(-0.9~-0.1)から確認されるように、可視光吸収膜が形成されていない比較例に係るA1蒸着半透明PETフィルムと比べてヘイズ値も大幅に改善されており、可視光吸収膜が形成された各実施例に係るA1蒸着半透明PETフィルムのクリアな透光性も維持されることが確認される。

(3) 更に、第3表の彩度「C*」欄に示された各実施例の数値から確認されるように、各実施例に係るA1蒸着半透明PETフィルムにおいては可視光吸収膜を形成しても色調が鮮やか過ぎることもないことが確認される。

20 産業の利用可能性

以上のように、日射反射性を有しかつその可視光反射率が10%以上である基材の片面若しくは両面に形成された本発明に係る可視光吸収膜およびこの可視光吸収膜を有する構造体によれば、上記可視光吸収膜の可視光反射率低減度が0.9以下であることから基材からの可視光反射が低減されて可視光領域のぎらつきを抑制することが可能となり、また、日射反射率低減度が0.25以上であることから上記基材からの日射反射が保持されて基材の断熱特性をも維持させること

が可能となるため、意匠性と断熱特性の両方に優れた熱線反射タイプの断熱材として利用することができる。

- また、本発明に係る可視光吸収インクによれば、日射反射性を有しかつその可視光反射率が10%以上である基材の片面若しくは両面に上記可視光吸収膜を形成
- 5 成できるため、意匠性と断熱特性の両方に優れた熱線反射タイプの断熱材を製造する際の可視光吸収インクとして利用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 日射反射性を有しかつその可視光反射率が10%以上である基材の片面若しくは両面にコーティングされた可視光吸収インクにて形成され、

- 5 可視光反射率低減度＝〔上記インク塗布後の可視光反射率（%）〕／〔上記インク塗布前の可視光反射率（%）〕で定義される可視光反射率低減度が0.9以下であり、

日射反射率低減度＝〔上記インク塗布後の日射反射率（%）〕／〔上記インク塗布前の日射反射率（%）〕で定義される日射反射率低減度が0.25以上であ

- 10 ることを特徴とする可視光吸収膜。

2. 可視光吸収膜を形成した上記基材のJIS K 7105に基づいて測定されるヘイズ値が可視光吸収膜形成前のヘイズ値より減少しているか、あるいは、可視光吸収膜を形成した上記基材のヘイズ値が可視光吸収膜形成前のヘイズ値より増加しかつその増加分が+3%以下になっていることを特徴とする請求の範囲第

- 15 1項記載の可視光吸収膜。

3. $L^*a^*b^*$ 表色系における彩度 $c^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$ が40以下であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の可視光吸収膜。

4. 上記基材が、フィルム、ガラス板、透明樹脂板、若しくは、金属薄膜が成膜されたフィルム、ガラス板、透明樹脂板、または、上記金属薄膜が成膜されたフ
20 ィルム、ガラス板、透明樹脂板を別体のフィルム、ガラス板、透明樹脂板に積層させた複合体のいずれかであることを特徴とする請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の可視光吸収膜。

5. 上記基材が、Al、Ag若しくはCuの金属薄膜を表面に蒸着した透明フ
ィルム、または、上記金属薄膜を表面に蒸着した透明フィルムとガラス板との複合
25 体であることを特徴とする請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の可視光吸収膜。

6. 上記基材の片面若しくは両面に、請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項または第5項記載の可視光吸収膜を設けた積層体が直接または介在物若しくは空間を介して組込まれていることを特徴とする可視光吸収膜を有する構造体。

7. 請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項または第5項記載の可視光吸収膜を形成する可視光吸収インクにおいて、Cu-Fe-Mn、Cu-Cr、Cu-Cr-Mn、Cu-Cr-Mn-Ni、Cu-Cr-FeおよびCo-Cr-Feより成る群から選ばれる複合酸化物、チタンブラック、窒化チタン、酸窒化チタン、暗色アゾ顔料、ペリレンブラック顔料、アニリンブラック顔料、カーボンブラックの1種類以上の微粒子を含有し、かつ、この微粒子がインク中において300nm以下の平均分散粒子径を有していることを特徴とする可視光吸収インク。

8. バインダー成分として、無機高分子、有機高分子若しくは有機無機複合高分子を1種類以上含んでいることを特徴とする請求の範囲第7項記載の可視光吸収インク。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

P 02/08423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G02B5/22, B32B7/02, C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G02B5/22, B32B7/02, C09D11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-238170 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 05 September, 2000 (05.09.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
Y	JP 2000-137111 A (Sony Corp.), 16 May, 2000 (16.05.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
Y	JP 10-182190 A (Mitsubishi Materials Corp.), 07 July, 1998 (07.07.98), Full text; all drawings (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 November, 2002 (08.11.02)

Date of mailing of the international search report
26 November, 2002 (26.11.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/22, B32B7/02, C09D11/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02B5/22, B32B7/02, C09D11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-238170 A (三井化学株式会社) 2000.09.05, 全文全図 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2000-137111 A (ソニー株式会社) 2000.05.16, 全文全図 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 10-182190 A (三菱マテリアル株式会社) 1998.07.07, 全文全図 (ファミリーなし)	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.11.02

国際調査報告の発送日

26.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森口 良子

2V

9125

電話番号 03-3581-1101 内線 3271